

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-014468

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G08F 2/46
G08F 8/30
G08F290/12
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028

(21)Application number : 2000-194407

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 28.06.2000

(72)Inventor : TANIGAWA KEIKO
KATO SATOSHI
FUJIWARA HIDEYORI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, PHOTOPOLYMERIZABLE COLORED COMPOSITION AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photopolymerizable composition having high sensitivity and excellent also in solubility in a developer solution, a photopolymerizable colored composition for a color filter containing the photopolymerizable composition and a color filter using the photopolymerizable colored composition.

SOLUTION: In the photopolymerizable composition containing a resin binder, a photopolymerizable monomer and a photopolymerization initiator, the resin binder is a polymer obtained by adding an epoxy compound having an ethylenically unsaturated double bond to a polymer having a carboxyl group and adding an isocyanate having an ethylenically unsaturated double bond to a hydroxy group formed by the above addition. The photopolymerizable colored composition contains the photopolymerizable composition, a coloring material and a dispersant. The color filter has an image formed using the photopolymerizable colored composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-14468

(P2002-14468A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	2 H 0 4 8
8/30		8/30	4 J 0 1 1
290/12		290/12	4 J 0 2 7
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-194407(P2000-194407)

(22) 出願日 平成12年6月28日 (2000.6.28)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 谷川 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 加藤 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100068065

弁理士 長谷川 一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、光重合性着色組成物およびカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 高感度で現像液の溶解性にも優れた光重合性組成物、それを含むカラーフィルター用の光重合性着色組成物、それをを用いたカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該バインダー樹脂が、カルボキシル基を有する重合体にエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させ、該付加反応により生成した水酸基に、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより得られる重合体であることを特徴とする光重合性組成物、該光重合性組成物、色材および分散剤を含有することを特徴とする光重合性着色組成物、並びに透明基板上に、該光重合性着色組成物を用いて形成された画像を有するカラーフィルター。

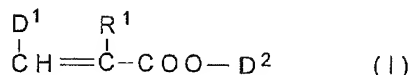
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダー樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該バインダー樹脂が、カルボキシル基を有する重合体にエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させ、該付加反応により生成した水酸基に、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより得られる重合体であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項 2】 カルボキシル基を有する重合体は、下記一般式 (I) で示されるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと他の重合性モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合性組成物。

一般式 (I) ;

【化 1】

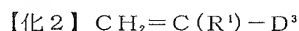


(式中、R¹ は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表し、D¹ は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はカルボキシル基を表し、D² は水素原子又はカルボキシル基を有する基を表す。)

【請求項 3】 上記一般式 (I) において、D² は、H、-Y²-COOH、-Y²-OCO-Y³-COOH、-Y²-C(COOH)-Y⁴-COOH、又は -Y²-R⁶ で示されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光重合性組成物 (但し、-Y²- は、アルキレン基、-Y³- は、炭素数 2～4 のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、-Y⁴- は、炭素数 2～4 のアルキレン基又はアルケニレン基、R⁶ は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。)

【請求項 4】 上記一般式 (I) で示されるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと共重合する他の重合性モノマーは、下記一般式 (II) で示されるビニル化合物及びそれらのマクロモノマーから選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光重合性組成物。

一般式 (II) ;



【式中、R¹ は水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基を表し、D³ は、-COOR²、置換基を有していてもよいフェニル基、又は脂環式ケトアミノ基を表す (但し、R² は、置換基を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基、芳香族基、脂環式基を表す)。】

【請求項 5】 上記バインダー樹脂のGPCにおけるポリスチレン換算重量平均分子量が、1500～15000であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項記載の光重合性組成物。

【請求項 6】 上記バインダー樹脂の酸価が 5～200 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項記載の光重合性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光重合性組成物、色材および分散剤を含有することを特徴とする光重合性着色組成物。

【請求項 8】 透明基板上に、請求項 7 に記載の光重合性着色組成物を用いて形成された画素を有するカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光重合性組成物に関するものであり、特に液晶の表示装置または固体撮像素子と組み合わせて用いるカラーフィルターにおいて、赤、緑、青および樹脂ブラックマトリックス (BM) 等の着色画像形成に有用な光重合性着色組成物に適した光重合性組成物に関するものである。又、本発明は、該光重合性組成物を構成成分とするカラーフィルター用の光重合性着色組成物、およびこれを用いたカラーフィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、顔料を用いたカラーフィルターの画像形成法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法などが知られている。顔料分散法の場合、バインダー樹脂中に分散剤などにより顔料を分散してなる着色組成物に、光重合開始剤、光重合性モノマーを添加して感光化した光重合性着色組成物をガラス等の透明基板上にコートして乾燥後、マスクを用いて露光し、現像を行い着色パターンを形成、加熱してパターンを固着する。これらの工程を各色ごとに繰り返し、カラーフィルターを形成する。このように光重合性着色組成物を用いたカラーフィルターの画像形成においては、十分な解像性、基板との良好な密着性、低現像残渣などが求められている。さらに近年では、色濃度が高いカラーフィルターや光学濃度の高い樹脂ブラックマトリックスが要求されており、光重合性着色組成物中における顔料やカーボンブラックなどの色材の含量が高くなる傾向にある。このような顔料や色材の含量が高い光重合性着色組成物を用いて画素を形成するには、光重合性着色組成物に含まれる光重合性組成物の割合が低くなるにつれ、それ自体の感光性 (硬化性) および現像液に対する溶解性がいずれも高いレベルで両立していることが要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般に光重合性組成物の硬化性の向上は、該組成物中のバインダー樹脂に光重合可能なエチレン性不飽和基の導入量を増やすことによって達成されるが、他方、エチレン性不飽和基の導入量を増やすことは、光重合性組成物のアルカリ水溶液 (現像液) への溶解性の低下を招く。このように光重合性組成物における硬化性と現像液に対する溶解性はトレードオフの関係にあり、光重合性着色組成物中における光重合性組成物の割合が減少するにつれその両立は困難にな

っていく。本発明は、光に対し高感度であると同時にアルカリ現像液にたいする溶解性にも優れた光重合性組成物、その光重合性組成物を含むカラーフィルター用の光重合性着色組成物及びそれを用いたカラーフィルターを提供することを目的とする。

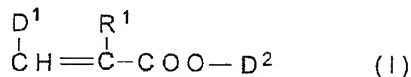
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、光重合性着色組成物に含まれるバインダー樹脂を構成する単量体の種類や、各単量体の含有率、光重合性の有無などが、光重合性着色組成物の現像性、感度などと複雑に関連し、さらにこれら諸要件を適切に組み合わせることが必要であることを見いだした。そして、バインダー樹脂として、特定構造の単量体を用いて形成された共重合体から所定の方法で得られるカルボキシル基とエチレン性不飽和二重結合を有する共重合体を使用することによって、溶解性、感光性等の特性バランスに優れた光重合性組成物が得られるという結論に達し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の要旨は、バインダー樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該バインダー樹脂が、カルボキシル基を有する重合体にエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させ、該付加反応により生成した水酸基に、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより得られる重合体であることを特徴とする光重合性組成物、該光重合性組成物、色材および分散剤を含有することを特徴とする光重合性着色組成物、並びに透明基板上に、該光重合性着色組成物を用いて形成された画像を有するカラーフィルターに存する。

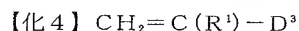
【0006】本発明の好適な態様としては、上記カルボキシル基を有する重合体は、下記一般式(I)で示されるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと他の重合性モノマーとの共重合体であり、一般式(I)；

【化3】



(式中、R¹は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、D¹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はカルボキシル基を表し、D²は水素原子又はカルボキシル基を有する基を表す。)、また、上記一般式(I)において、D²は、H、-Y²-COOH、-Y²-OCO-Y³-COOH、-Y²-C(COOH)-Y⁴-COOH、又は-Y²-R⁶で示されることが挙げられる(但し、-Y²-は、アルキレン基、-Y³-は、炭素数2～4のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、-Y⁴-は、炭素数2～4のアルキレン基又はアルケニレン基、R⁶は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。))。

【0007】更に、上記一般式(I)で示されるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと共重合する他の重合性モノマーとしては、下記一般式(II)で示されるビニル化合物及びそれらのマクロモノマーから選ばれることが挙げられ、一般式(II)；



[式中、R¹は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基を表し、D³は、-COOR²、置換基を有していても良いフェニル基、又は脂環式ケトアミノ基を表す(但し、R²は、置換基を有していても良い炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、脂環式基を表す)。]、上記バインダー樹脂のGPCにおけるポリスチレン換算重量平均分子量が、1500～150000であり、又酸価が5～200mg KOH/gであることも挙げられる。

【0008】

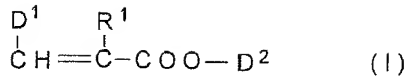
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光重合性組成物は高い光硬化性と、現像液に対する優れた溶解性とをあわせ持ち、カラーフィルター用の光重合性着色組成物に好適なものであるが、このような優れた特性は、該組成物のバインダー樹脂として、①カルボキシル基を有する重合体に、②エチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加せしめ、さらに付加反応により生成する水酸基に、③エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応せしめることにより合成された、光重合性機能を有するポリマーを使用することにより発現させ得るのである。そして、本発明のバインダー樹脂の基幹樹脂ポリマーであるカルボキシル基を有する重合体は、例えば上記一般式(I)で示されるカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと上記一般式(II)で示される他の重合性モノマーとを共重合することにより取得することが出来る。

【0009】なお、以下、本明細書において、「(メタ)アクリル～」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリル～またはメタアクリル～」、「アクリレートまたはメタアクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸またはメタアクリル酸」を意味するものとする。

【0010】本発明のバインダー樹脂は、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと、他の任意の重合可能なモノマーをラジカル反応など任意の方法で共重合することにより得られるカルボキシル基を有する重合体(以下、基幹ポリマーと称することもある)に、エチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を基幹ポリマーのカルボキシル基の少なくとも一部に付加反応せしめ、さらに付加反応により生成する水酸基の少なくとも一部にエチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより合成される。

【0011】本発明のバインダー樹脂の基幹ポリマーを形成するカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば下記一般式(I)で表される。

【化 5】



式中、 R^1 は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 D^1 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はカルボキシル基を表し、 D^2 は水素原子又はカルボキシル基を有する基を表す。式中、 D^2 のカルボキシル基を有する基としては、 $-\text{Y}^2-\text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2-\text{OCO}-\text{Y}^3-\text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2-\text{C}(\text{COOH})-\text{Y}^4-\text{COOH}$ 、又は $-\text{Y}^2-\text{R}^6$ で示され基から選ばれる（但し、 $-\text{Y}^2-$ は、アルキレン基、 $-\text{Y}^3-$ は、炭素数 2～4 のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、 $-\text{Y}^4-$ は、炭素数 2～4 のアルキレン基又はアルケニレン基、 R^6 は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。）。

【0012】カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーとして具体的には、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルマレイン酸等の（メタ）アクリロイロキシ低級アルキル基を有する脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、或いは（メタ）アクリル酸に ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである単量体などが挙げられる。これらの中、特に好ましいものは（メタ）アクリル酸である。これらのモノマーは単独でも複数種使用してもよい。

【0013】上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと共重合し得る他の重合性モノマーは、例えば下記一般式(II)で示されるモノマー及びそれらのマクロモノマーから選ばれる。

【化 6】

一般式 (II) ; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{D}^3$

〔式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 D^3 は、 $-\text{COOR}^2$ 、置換基を有していてもよいフェニル基、又は脂環式ケトアミノ基を表す（但

し、 R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数 1～6 のアルキル基、芳香族基、脂環式基を表す）。〕

【0014】他の共重合可能な任意のモノマーとしては、特に限定されないが、具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；N-ビニルピロリドン；スチレンおよびその誘導体、 α -メチルスチレン等のスチレン類、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、アルコキシメチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド類；（メタ）アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のその他のビニル化合物、およびポリメチルメタクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートマクロモノマーなどのマクロモノマー類などが挙げられる。特に好ましくは、スチレン、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートおよびテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートである。これらは単独でも複数種併用してもよい。

【0015】本発明のバインダー樹脂における基幹ポリマー中の、カルボキシル基を有するモノマー単位の占める割合の比率は、10～90mol%であることが好ましく、さらに好ましくは、20～80mol%である。10mol%より少ないと、エポキシ基との付加反応によるエチレン性不飽和二重結合を有する側鎖の導入が十分にできないため、感度が低下し、90mol%より多いと、光重合性組成物のパターンニング性が悪化する傾向がある。更に、本発明の基幹ポリマーの酸価は、100～600mg KOH/g であるのが好ましい。100mg KOH/g より低いと、続いて行われるエポキシ化合物の付加反応によるエチレン性不飽和二重結合を有する側鎖の導入が十分に行われないため、感度が低下し、600mg KOH/g より高いと、光重合性組成物のパターンニング性が悪化する傾向がある。

【0016】本発明のカルボキシル基を有する基幹ポリマーは、上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーと、該モノマーと共重合し得る重合性モノマーを任意の方法で重合して得られるが、重合反応条件は特に限定されず、例えば、重合開始剤の存在下、適当な溶

媒中、50～150℃に加熱することにより行われる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化系ラジカル反応触媒を使用することができ、溶媒としては上記モノマーを溶解するものであれば良く、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エタノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類が挙げられる。

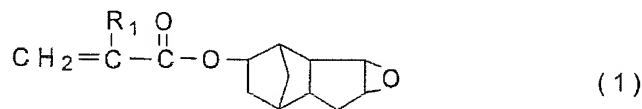
【0017】本発明のバインダー樹脂の製造においては、上記基幹ポリマーに含まれるカルボキシル基の少なくとも一部にエチレン性不飽和基とエポキシ基とを有す*

* 化合物を付加反応させ、この付加反応により水酸基を形成することが必要である。以下、この付加反応方法について述べる。

【0018】エチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジルエーテル、N-(3, 5-ジメチル-4-グリシジル)ベンジルアクリルアミド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートや下記に掲げる化合物(1)～(13)等が挙げられる。

【0019】

【化7】

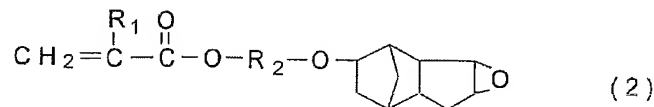


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す)

※【化8】

【0020】

※

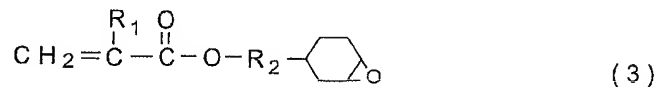


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

★【0021】

★

【化9】

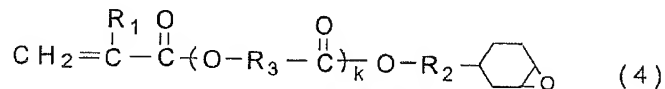


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

☆【0022】

☆

【化10】

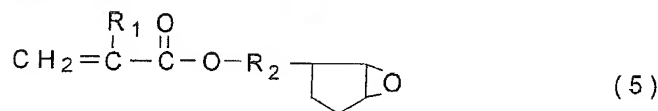


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R_3 は炭素数1～10の炭化水素基、 k は0又は1～10の整数を表す)

◆【0023】

【化11】

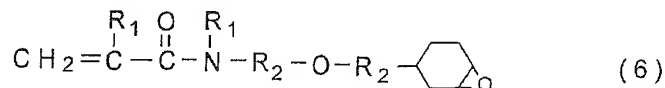
◆



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

【0024】

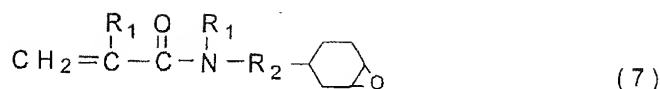
【化12】



(式中、 R_1 は各々独立に水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

【0025】

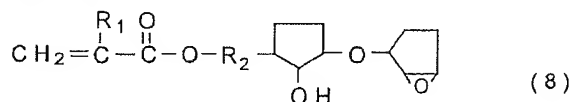
【化13】



(式中、 R_1 は各々独立に水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す)

【0026】

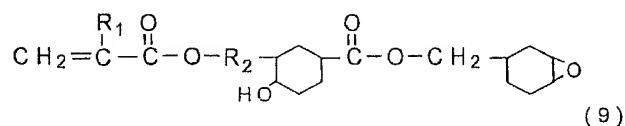
【化14】



* (式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す)

【0027】

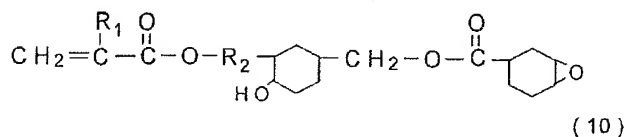
* 【化15】



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す)

※ 【0028】

※ 【化16】



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す)

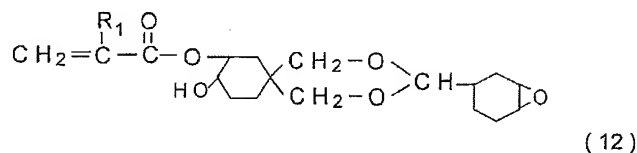
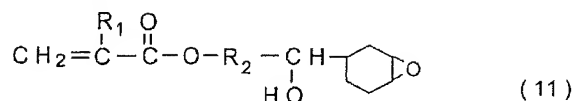
★ (式中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す)

【0029】

【0030】

【化17】

★ 【化18】

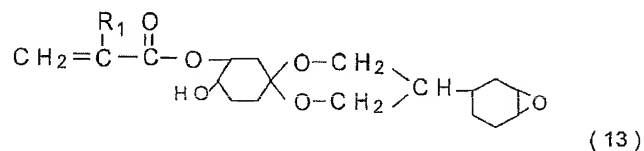


(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す)

☆ 【化19】

【0031】

☆



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す)

【0032】 上記化合物の内、エポキシ基が脂環式エポキシ基である化合物が好ましい。特に好ましくは、

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレートである。カルボキシル基を有する基幹ポリマーのカルボキシル基にエチレン性不飽和基とエポキシ基

を有する化合物を反応させる方法としては公知の手法を用いることができる。例えば、上記カルボキシル基を有する基幹ポリマー (重合体) 及びエチレン性不飽和基とエポキシ基とを有する化合物を、触媒としてトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の 3 級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルア

ンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等、また重合禁止剤として、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ナフチルアミン等を用い、有機溶剤中反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより重合体のカルボキシル基にエポキシ基を付加反応させ、これにより水酸基を形成すると同時にエチレン性不飽和結合を有する基を導入することが出来る。

【0033】本発明における、バインダー樹脂の基幹ポリマーが有するカルボキシル基へのエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物の付加量は、基幹ポリマーに含まれるカルボキシル基の10～95mol%であることが必要であり、好ましくは30～90mol%である。10mol%より少ないと、架橋密度が不足し、感度が低下する。95mol%より多いと、アルカリ現像性が不足し、パターンニング性を悪化させる。

【0034】本発明のバインダー樹脂は、上記基幹ポリマーのカルボキシル基の少なくとも一部にエチレン性不飽和基とエポキシ基とを有する化合物を付加反応させることによって得られる水酸基を有する重合体に、更にエチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより製造される。本発明における、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートは、特に限定されるものではないが、具体的には、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートが挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートとしては、(メタ)アクリロイルオキシ基が炭素数1～6のアルキレン基を介してイソシアネート基(—NC=O)と結合したもので、具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が例示される。

【0035】本発明における基幹ポリマーの、カルボキシル基とエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物の付加反応により生成する水酸基に対するエチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートの付加量は、該水酸基に対して、5～100mol%、好ましくは、30～100mol%である。5mol%より少ないと、架橋基増量による感度向上の効果が薄い。

【0036】エポキシ化合物付加反応により生成する水酸基と、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートとの反応は、該イソシアネートを、少量の触媒の存在下、エポキシ化合物付加反応により得られた重合体の溶液中に滴下し、50～110℃で数時間～数十時間反応させることにより行われる。触媒としては、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート等が挙げられ、またp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン等の重合禁止剤が必要に応じて添加される。なお、エチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートの一部は、基幹ポリマーの有するカルボキシル基

と反応してもよい。本発明のバインダー樹脂の二重結合当量[エチレン性不飽和二重結合基(C=C)1モル当たりの樹脂重量]は、通常1000以下、好ましくは700以下、更に好ましくは500以下である。

【0037】本発明のバインダー樹脂のGPCにおけるポリスチレン換算重合平均分子量(以下、分子量と略称する)は、組成物の所望の特性に応じて、適宜選定することができるが、好ましくは1,500～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。1500未満では十分な硬化膜強度が得られず、また150,000を超えると塗布性が悪化する傾向にある。また、適度なアルカリ現像性を付与するためには、その酸価が5～200mg KOH/gであることが好ましく、10～160mg KOH/gであることがより好ましい。

【0038】本発明の光重合性組成物に用いられる光重合性モノマーとは、エチレン性不飽和基を少なくとも1個有する化合物である。分子内にエチレン性不飽和基を1個有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を1個有するカルボン酸と多(単)価アルコールのモノエステル等が挙げられる。

【0039】本発明においては、光重合性モノマーとして1分子中にエチレン性不飽和基を二個以上有する多官能エチレン性単量体を使用する事が望ましい。かかる多官能エチレン性単量体の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【0040】前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては特に限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートを代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0041】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カル

ボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0042】不飽和カルボン酸または多価カルボン酸と、多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物；(メタ)アクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物；(メタ)アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

【0043】その他、本発明に用いられる多官能エチレン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。

【0044】本発明に用いられる光重合開始剤は、活性光線によりエチレン性不飽和基を重合させる化合物であれば特に限定されないが、例えば、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体、2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-6"-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)

-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾール誘導体等が挙げられる。

【0045】他の光重合開始剤として、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0046】更に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体、9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イル等のチタノセン誘導体等が挙げられる。これらの光重合開始剤の中では、ビイミダゾール誘導体またはチタノセン誘導体が特に重合効率が高

いので好ましい。

【0047】また、これらの光重合開始剤と併用される好ましい増感色素としては、例えば特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン化合物、特開昭63-221110号公報に記載されている3-ケトクマリン化合物、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報に記載のキサンテン色素、特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報、特開昭56-166154号公報、特開昭59-56403号公報に記載の(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトン、スチリル系色素、特開平6-295061号公報に記載のジュロリジル基を有する増感色素、WO96/23237号公報記載のジアミノベンゼン化合物等を挙げることができる。

【0048】これらの増感色素のなかで特に好ましいのは、アミノ基含有増感色素であり、より具体的には、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。具体的に例示するならば、例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジンなどのp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等を挙げることができる。

【0049】なお、上記増感色素のほか、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール等の芳香族メルカプト化合物；ミヒラーズケトン等のジアルキルベン

ゾフェノン系化合物；ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物などの連鎖移動剤を、光重合開始剤とともに使用してもよい。

【0050】本発明の光重合性組成物は、上記バインダー樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤に加え、色材を含有させることによりカラーフィルターの画素(赤、青、緑の画素および樹脂ブラックマトリクス)の形成に有効な光重合性着色組成物となすことができる。カラーフィルターの画素を形成させるための色材としては、各種染料が使用できるが、耐熱性、耐光性等の点から顔料が好ましい。

【0051】本発明の光重合性着色組成物のカラーフィルターの画素を形成するために用いられる着色顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリノン系等の有機顔料の他に種々の無機顔料等も利用可能である。例えば、下記に示すC. I. (カラーインデックス)ナンバーの顔料等を好適に用いることができる。

C. I. 赤；9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240

C. I. 青；15、15；6、22、60、64

C. I. 緑；7、36

C. I. 黒；7

C. I. 黄色；20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、139、147、148、153、154、166、168

C. I. オレンジ；36、43、51、55、59、61

C. I. パイオレット；19、23、29、30、37、40、50

C. I. 茶；23、25、26

【0052】また本発明の光重合性着色組成物を用いて、カラーフィルターの樹脂ブラックマトリクスを形成する場合には、黒色の色材が用いられる。黒色色材は単色で黒色の色材を単独もしくは複数使用しても、或いは、赤、緑、青色等の色材の混合による黒色色材が使用可能である。また、これら色材は無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択することができる。使用する色材が無機、有機顔料の場合には平均粒径1μm以下、好ましくは0.5μm以下に分散処理して用いるのが好ましい。

【0053】混合使用可能な色材の具体例としてはビクトリアピュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベーシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダ

ミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、No. 120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローGRO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッド7B4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)、リオノールブルーES(ピグメントブルー15:6)、リオノーゲンレッドGD(ピグメントレッド168)、リオノールグリーン2YS(ピグメントグリーン36)等が挙げられる(なお、上記の()内の数字は、カラーインデックス(C. I. No.)を意味する)。

【0054】また、さらに他の混合使用可能な顔料についてC. I. ナンバーにて示すと、例えば、C. I. 黄色顔料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C. I. オレンジ顔料36、43、51、55、59、61、C. I. 赤色顔料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C. I. バイオレット顔料19、23、29、30、37、40、50、C. I. 青色顔料15、15:1、15:4、22、60、64、C. I. 緑色顔料7、C. I. ブラウン顔料23、25、26等を挙げることができる。

【0055】また、単独使用可能な黒色色材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。これらの中で、カーボンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

三菱化学社製(商品名): MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900。

デグサ社製(商品名): Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100

【0056】キャボット社製(商品名): Monarch460、Monarch430、Monarch28

0、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACK PEARLS480、PEARLS130
コロムビアカーボン社製: RAVEN11、RAVEN15、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040

なお、上記のカーボンブラックは、他の黒色または有色の無機、有機顔料と併用しても良い。又、高い光学濃度及び高い表面抵抗率を有する樹脂ブラックマトリクスの製造には樹脂被覆されたカーボンブラックを用いるのが特に好ましい。

【0057】本発明における光重合性組成物は、バインダー樹脂100重量部に対して、光重合性モノマー10~200重量部の範囲にするのが現像性、感度の観点から好ましく、光重合開始剤は0.05~70重量部の範囲で用いられるのが好ましい。また本発明の光重合性着色組成物において、色材は全固形分に対して、好ましくは15~70wt%の範囲で添加する。本発明ではこれら必須成分以外に有機溶剤、顔料分散剤、密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜添加することができる。また、基板との密着性を改善するため、シランカップリング剤を添加するのが好ましい。

【0058】シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系等種々の物が使用できるが、特にエポキシ系のシランカップリング剤が好ましい。本発明の光重合性着色組成物は、常法に従って製造される。例えば色材と、有機溶剤、分散機能を有するバインダー樹脂、顔料分散剤等を分散処理することによりインキを調製し、更にバインダー樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤等を配合、混合し均一な溶液とすることにより得られる。

【0059】有機溶剤としては特に制限は無いが、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタ、バルソル#2、アプコ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アプコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、Socal solvent No. 1およびNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ#150、酢酸ブチル(n, sec, t)、ヘキセン、シェールTS

28 ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビスクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の有機溶剤を具体的に挙げることができる。

【0060】溶剤は各成分を溶解または分散させることができるもので、沸点が100～200℃の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120～170℃の沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。分散処理においては、特に顔料分散剤として高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。通常、色材はあらかじめペイントコンディショナー、サンドグライnder、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理するのが好ましい。分散処理により色材が微粒子化されるためレジストの塗布特性の向上が達成される。

【0061】サンドグライnderで分散させる場合には、0.1から数ミリ径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散させる条件は、通

常、温度は0℃から100℃であり、好ましくは、室温から80℃の範囲である。分散時間はインキの組成（黒色色材、溶剤、分散剤）及びサンドグライnderの装置サイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。

【0062】次に上記分散処理により得られたインキにバインダー樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、有機溶剤を配合、混合し均一な溶液とする。製造工程においては微細なゴミ等の異物が感光液に混じることが多いため、得られた光重合性着色組成物はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。次いで、本発明の光重合性着色組成物を用いた赤、緑、青の各画素、樹脂ブラックマトリクス形成及びこれを有するカラーフィルターの製造方法について説明する。

【0063】まず、透明基板上に、色材を含む光重合性着色組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により塗布し、乾燥して塗布膜を形成した後、該塗布膜の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化することにより所定の色のパターンが形成される。色材として赤、緑、青色色材を用いれば画素が形成でき、黒色色材を用いれば樹脂ブラックマトリクスが形成できる。この工程を繰り返すことによりカラーフィルターを形成する。

【0064】ここで用いる透明基板は、カラーフィルター用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。

【0065】このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、あらかじめ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うこともできる。乾燥にはホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができ、好ましい乾燥条件は40～150℃、乾燥時間は10秒～60分の範囲である。

【0066】また、露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【0067】現像処理は、未露光部のレジスト（光重合性着色組成物）膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けないが、アルカリ現像液を使用するのが好ましい方法である。このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド等の有機アルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。なお、溶解能力のある有機溶剤、例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等は環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などをもつため好ましくない。

【0068】アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、湿潤剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。例えば、現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0069】現像処理方法については特に制限はないが、通常、10～50℃、好ましくは15～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。形成された樹脂ブラックマトリクスおよび画素は画像形成後に膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等の向上をはかるため、熱硬化処理を行う事が好ましい。この熱硬化処理は150℃以上300℃未満で行う事が好ましい。150℃以下では熱硬化が不十分で、膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等に問題が生じやすい。300℃以上では過度の体積収縮が起こり、基板に対する密着性や精度に問題が生じやすい。

【0070】

【実施例】以下実施例及び合成例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】＜合成例1＞酸価240、分子量1380のスチレン・ α -メチルスチレン・アクリル酸樹脂（モノマー比（mol）49：9：42）10g、p-メトキシフェノール0.5g、テトラエチルアンモニウムクロライド0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート21.9gをフラスコに仕込み、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート4.50gを滴下し、90℃の温度で32時間反応

させた。このようにして得られた光重合性共重合体のGPCによる重合平均分子量はポリスチレン換算で、17800であった。KOHによる中和滴定を行ったところ、酸価は85mgKOH/gであった。

【0072】＜合成例2＞合成例1で得られた共重合体18.1g、ジオクチルチンジラウレート0.002g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.6gをフラスコに仕込み、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート3.1gを滴下し、70℃の温度で、7時間反応させた。このようにして得られた光重合性バインダー樹脂のGPCによる重合平均分子量はポリスチレン換算で、28500であった。またKOHによる中和滴定を行ったところ、酸価は63mgKOH/gであった。反応液をヘキサンに再沈し、精製を行い、¹H-NMRで測定したところ、各ユニットの構成比（モル比）は、スチレン/ α -メチルスチレン/アクリル酸/（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート/メタクリロイルオキシエチルイソシアネート＝38/7/32/16/7であった。また、二重結合当量は、482であった。

【0073】＜合成例3＞酸価240、分子量1380のスチレン・ α -メチルスチレン・アクリル酸樹脂（モノマー比（mol）49：9：42）10g、p-メトキシフェノール0.5g、テトラエチルアンモニウムクロライド0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.2gをフラスコに仕込み、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート5.70gを滴下し、90℃の温度で32時間反応させた。このようにして得られた光重合性バインダー樹脂のGPCによる重合平均分子量はポリスチレン換算で、20100であった。KOHによる中和滴定を行ったところ、酸価は56mgKOH/gであり、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートは、原料であるスチレン・アクリル酸樹脂の-COOH基の64m o 1%に付加していた。

【0074】＜実施例1＞顔料としてフタロシアニンブルー22.4g、高分子分散剤8.97g、分散助剤1.12g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74gをジルコニアビーズを入れたペイントコンディショナーで分散し、青色インキを得た。ここで、フタロシアニンブルーは、東洋インキ社（株）製リオノールブルーES、高分子分散剤はビッケミー社（株）製Disperbyk161、分散助剤はゾルスパース5000（ゼネカ社（株）製）を用いた。

【0075】このようにして得られた青色インキ5.67gと合成例2で得られたアルカリ可溶性樹脂溶液5.63g、光重合性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート0.75g、光重合開始剤として2，2'-ビス（O-クロロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール0.10g、増感

色素として、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0.07g、連鎖移動剤として2-メルカプトベンゾチアゾール0.02g、フッ素系界面活性剤(住友3M社製FC-430)を0.001g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.65gを攪拌、混合し、光重合性青色組成物を得た。

【0076】ガラス基板(旭硝子社製「AN635」)上に前記光重合性青色組成物をスピンコートし、ホットプレートで70℃にて2分30秒加熱乾燥し、厚さ1.5μmの光重合性青色層を得た。この塗膜に超高圧水銀灯を用いて100mJ/cm²の紫外線を、フォトマスクを介して照射した。その後アルカリ現像液(炭酸カリウム2.1wt%、炭酸水素カリウム0.15wt%、界面活性剤:花王製「エマルゲンA-60」4.0wt%水溶液)でシャワー現像し超純水で10秒水洗し、青色パターンを形成した。現像後のパターンを観察したところ、100mJ/cm²の露光で、40秒の現像で未露光部が溶解除去でき、ライン形状、密着性の良好なパターンが得られた。

【0077】<比較例>合成例3で得られた光重合性バインダー樹脂を用いた他は、実施例1と同様の工程にて青色パターンを形成した。200mJ/cm²の露光が *

*必要であった。未露光部を溶解除去するのに90秒の現像を要した。ライン形状、密着性が良好なパターンが得られた。

【0078】以上より、本発明の光重合性着色組成物は、比較例に示した従来の組成物より感度が高いため、少ない光量にて充分に硬化し、かつアルカリ現像液への溶解時間も短くなるため、生産性にも優れていることがわかる。よって、本発明の光重合性着色組成物を用いて画素およびブラックマトリックスを形成することにより、安定して高品質のカラーフィルターを製造することができる。

【0079】

【発明の効果】以上に示したように、光重合性組成物のバインダー樹脂として、カルボキシル基を有する重合体において、そのカルボキシル基の一部にエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させ、生成した水酸基に、更にエチレン性不飽和二重結合を有するイソシアネートを付加反応させることにより得られる共重合体を使用することにより、感度を向上させ、かつアルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができるので、該光重合性組成物を用いた光重合性着色組成物により、カラーフィルターの製造における作業効率を大幅に高めることが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 5		5 0 5
	7/027		7/027
	7/028		7/028

(72)発明者 藤原 英資
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB13 AC01 AD01
BC14 BC31 BC52 BC81 BC92
CA01 CA14 CA22 CA28 CA39
CC11 CC20 FA03 FA17
2H048 BA02 BA11 BA16 BA17 BA25
BA28 BA29 BA60 BB02 BB14
BB15 BB42
4J011 QA13 QA14 QA15 QA18 QA20
QA23 QA24 QB02 QB03 QB20
QC03 SA14 SA16 SA19 SA20
SA22 SA23 SA25 SA26 SA27
SA29 SA34 SA63 SA64 SA78
SA83 SA88 TA03 TA04 TA07
UA01 UA02 VA01 WA01
4J027 AA01 AA02 AE07 AJ01 AJ05
BA13 BA19 BA20 BA23 BA25
BA26 BA27 BA28 CA34 CB10
CC03 CC05 CC07 CD10
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AB02Q
AB03Q AC03Q AG04Q AJ01P
AJ02P AJ08P AJ09P AK32P
AL03Q AL04Q AL08P AL08Q
AL09Q AL11Q AL91P AM02Q
AM15Q AM21Q AQ08Q BA03H
BA03Q BA04Q BA14Q BA15H
BA15P BA16P BA28H BA38H
BC03H BC04H BC04P BC04Q
BC08Q BC12H BC43P BC43Q
BC53H BC53Q CA03 CA31
DA01 DA29 HA00 HA11 HA61
HA62 HC39 HC51 JA32 JA38